

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-043224

(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl.

C01F 7/02
// C04B 35/10

(21)Application number : 03-324962

(71)Applicant : NIPPON LIGHT METAL CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1991

(72)Inventor : NAKAYAMA AKIO
KATO TAKESHI
TAKAO YASUhide
FUJIIKE MIZUYOSHI

(54) PRODUCTION OF SPHERICAL ALUMINA

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce spherical alumina by successively subjecting $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtd. by the Bayer process to heating, hydration and thermal decomposition, further heating and interim firing, refiring the resulting Al_2O_3 in the presence of a specified amt. of a fluorinating agent and controlling the particle diameter.

CONSTITUTION: $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtd. by the Bayer process is successively subjected to heating at $\leq 20^\circ \text{C/min}$ heating rate, dehydration and thermal decomposition at $\leq 700^\circ \text{C}$, further heating and interim firing at $\leq 1,400^\circ \text{C}$ to form Al_2O_3 having $\leq 0.5\text{wt.}\%$ total sodium content and $\leq 90\%$ α - Al_2O_3 content. A fluorinating agent such as AlF_3 is added to the Al_2O_3 by 0.05-1.0 pt.wt. (expressed in terms of F) per 100 pts.wt. of the Al_2O_3 and this Al_2O_3 is refired at 600 - $1,500^\circ \text{C}$. The crystals are grown, the particle diameter is controlled and spherical Al_2O_3 having a low sodium content is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3087403

[Date of registration] 14.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43224

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/02	G	9040-4G		
// C 0 4 B 35/10	Z	8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-324962

(22)出願日 平成3年(1991)8月7日

(71)出願人 000004743

日本軽金属株式会社
東京都港区三田3丁目13番12号

(72)発明者 中山 昭雄

静岡県清水市三保4025番地1 日本軽金属
株式会社清水工場内

(72)発明者 加藤 毅

静岡県清水市三保4025番地1 日本軽金属
株式会社清水工場内

(72)発明者 高尾 保秀

静岡県庵原郡蒲原町蒲原一丁目34番1号
株式会社日軽技研内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 球状アルミナの製造方法

(57)【要約】

【目的】 セラミックス原料などとして汎用性の優れた球状アルミナの製造方法として、水酸化アルミニウムの焼成過程の改善によって粒度制御しつつ球状アルミナを得る方法を提案するものである。

【構成】 本発明は、全ソーダ含有量を調整されたパイヤー法水酸化アルミニウムを毎分20℃の昇温速度で熱分解させ後、中間焼成で α 化度90%以上の中間焼成アルミナとし、所望によって脱ソーダ処理を行った後、フッ素触媒剤の存在下で再焼成し結晶成長させ粒度制御することを特徴とする製造方法であって、これにより微細な球状アルミナが得られるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中間焼成アルミナにしたときに全ソーダ含有量が0.5重量%以下になるようなソーダ含有量のバイヤー法水酸化アルミニウムを1分間当り20℃以下の昇温速度で700℃以下にて脱水熱分解した後、昇温して1400℃以下で中間焼成して α 化度90%以上の中間焼成アルミナとし、しかる後に該中間焼成アルミナをフッ素換算でアルミナ100重量部当たり0.05~1.0重量部の割合のフッ素鋳化剤の存在下で600~1500℃で再焼成して粒径制御することを特徴とする球状アルミナの製造方法。

【請求項2】 中間焼成処理に当たり、中間焼成アルミナにおける全ソーダ含有量を0.2重量%以下になるように脱ソーダ化剤を添加して中間焼成を行い、全ソーダ含有量を制御された中間焼成アルミナを得ることを特徴とする請求項1に記載の球状アルミナの製造方法。

【請求項3】 中間焼成処理後に温水洗浄を行い、全ソーダ含有量を0.2重量%以下に制御された中間焼成アルミナを得た後に再焼成を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の球状アルミナの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、バイヤー法水酸化アルミニウムを原料として解砕容易で微細な特に3 μ m以下の球状アルミナの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルミナ粉末は、各種セラミックス製品の製造原料、研磨材、耐火物或いは各種充填材などの汎用されている。そして、それらの用途の何れに於いても原料アルミナに対する要求品質が年々厳しくなっている。例えば、IC基板などのアルミナ焼結体を製造するに当たり、高密度で均一性に優れたものを得る為に微粒で球状のアルミナが求められているし、研磨材では表面欠陥（スクラッチ等）を少なくするために、同様な微粒で球状のアルミナが求められている。しかし、従来、これらの用途にはバイヤー法水酸化アルミニウムを一段で連続焼成して得られたアルミナを微粉碎したものが適用されていた。このようなアルミナは、数十 μ m~百数十 μ mレベルの状態から数 μ mレベルにするために、解砕更に進んで粉碎操作を経て製造されている。しかし、解砕及び粉碎操作に長時間必要として製造コストが嵩むと共に不純物が混入したり、得られたアルミナ粒子の形状及び大きさも不揃いなものであることが多いなどの問題がある。そのため、析出段階で微粒状で得られた水酸化アルミニウムを焼成する方法とか、大粒径の水酸化アルミニウムを一旦粉碎してから焼成する方法など各種の方法が提案されているが、未だ経済的に製造する方法が確立されていない状態である。本発明者らは、水酸化アルミニウムの焼成過程を検討した結果、熱分解速度を規制した後、熱分解後の焼成過程を中間焼成アルミナを得る

段階とその中間焼成アルミナの結晶成長段階とに分けることによって、ある程度アルミナの形状を制御出来ること、更に、中間焼成アルミナ中の全ソーダ含有量によって再焼成後のアルミナの粒径が影響されることの知見を得て、本発明を想到するに至った。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、原料水酸化アルミニウムの製造条件は適宜なものとし、焼成方法の改善によって粒径制御し得る方法、特に3 μ m以下の微粒で従来法と較べて粒度分布の狭い球状アルミナを製造する方法を提案しようとするものである。より詳しくは、本発明は、原料水酸化アルミニウムから中間アルミナへの熱分解を緩慢に行い、まず α 化度90%以上の中間焼成アルミナとする中間焼成段階とその前後に全ソーダ含有量を制御された中間焼成アルミナをフッ素鋳化剤の存在下で再焼成することによって粒径制御する再焼成段階とに分け、その後は常法の解砕処理を行うことによって微細な球状アルミナを得ることが出来る製造方法を提供するものである。そして、その場合、当初から原料水酸化アルミニウム中の全ソーダ含有量を所定の範囲に調整するか、又は熱分解後の焼成過程に於いて全ソーダ含有量を脱ソーダ剤の添加効果により所定の範囲に調整する手段、又は中間焼成アルミナを温水洗浄する手段によって、中間焼成アルミナ中の全ソーダ含有量を制御することを提案するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、中間焼成アルミナにしたときに全ソーダ含有量が0.5重量%以下になるようなソーダ含有量のバイヤー法水酸化アルミニウムを1分間当り20℃以下の昇温速度で700℃以下にて脱水熱分解した後、昇温して1400℃以下で中間焼成して α 化度90%以上の中間焼成アルミナとし、しかる後に該中間焼成アルミナをフッ素換算でアルミナ100重量部当たり0.05~1.0重量部の割合のフッ素鋳化剤の存在下で600~1500℃で再焼成して粒径制御することを特徴とする球状アルミナの製造方法であり、その後は常法によって解砕するものである。更に、特に中間焼成アルミナ中の全ソーダ含有量が0.2重量%以下になるようにして、微粒で球状のアルミナを得たい場合には、再焼成段階でのソーダの影響を軽減するために、第一の方法として、本発明は、中間焼成処理に当たり、中間焼成後のアルミナにおける全ソーダ含有量を0.2重量%以下になるように脱ソーダ化剤を添加して中間焼成を行い、中間焼成アルミナを得た後、前述の再焼成を行うことを特徴とする球状アルミナの製造方法を探るものである。又、第二の方法として、そのまま中間焼成処理後又は脱ソーダ化剤を添加した中間焼成処理後に温水洗浄を行い、全ソーダ含有量を0.2重量%以下に制御された中間焼成アルミナを得た後に再焼成を行うことを特徴とする球状アルミナの製造方法

を採るものである。以下、本発明について、具体的に説明する。なお、ここで、全ソーダ含有量（以下、単に「ソーダ含有量」という）とはアルミナと結合しているソーダ分と遊離状態に単に付着しているソーダ分との合計であってアルミナ換算での割合を示し、 α 化度とは全アルミナ中に占める α -アルミナの割合を示すものである。

【0005】本発明において使用する原料水酸化アルミニウムは、工業的に大量生産して安価に入手可能なパイヤー法によって製造され三分子の結晶水を持ったギブサイト型水酸化アルミニウムであり、これによって安価な球状アルミナを提供出来るようになる。特にその粒度は限定しないが、通常に市販されている数十～百数十 μm のものが汎用的に適用出来る。又、ソーダ含有量を制御された中間焼成アルミナを得るために、当初からソーダ含有量を0.5重量%以下（アルミナ換算）に調製された水酸化アルミニウムをそのまま使用するか、ソーダ含有量の異なる原料水酸化アルミニウムを混合して全体として0.5重量%以下に調整したもの等が使用される。この場合、ソーダ含有量が0.5重量%を越えると、本発明での焼成過程を経ても微粒な球状アルミナを歩留りよく安定して得ることが困難となり好ましくない。このような水酸化アルミニウムを700℃以下、好ましくは500～600℃にて脱水熱分解させて中間アルミナとするが、その際、本発明では低い昇温速度で行う。即ち、水酸化アルミニウムが熱分解して中間アルミナ、特に γ -アルミナとなるまでの昇温速度を毎分20℃以下、望ましくは2～15℃としてその上限を700℃以下とするものである。更に、その場合、所望によって、200℃程度までは毎分10～20℃の昇温速度でその後を毎分2～10℃の昇温速度とするような二段階乃至多段階の昇温カーブとしてもよい。これによって、生成する中間アルミナの気孔径を大きくし、フッ素珪化剤の存在下で再焼成することによって球状粒子を容易に得られるようになる。

【0006】熱分解を終えた中間アルミナは、次いで昇温して1400℃以下、好ましくは1100～1300℃で30分～5時間中間焼成して α 化度90%以上の中間焼成アルミナとされる。この焼成は、熱分解処理と同じ形式の加熱炉で連結した炉又は独立した炉で行われ、その昇温速度については適宜なものでよい。この中間焼成段階では、 α 化度90%以下であると再焼成において粗大な板状粒子の成長が発生し勝ちとなるので好ましくなく、より好ましくは α 化度95%以上になるように焼成することが適切である。また、その中間焼成では、次工程での再焼成にて均一な結晶成長を発現させるために、 α 化度90%以上の中間焼成アルミナの形成のみに止める必要があり、その焼成条件は α -アルミナが未成長状態で止まる段階でのものとする必要があるので、加熱温度が高い場合には短時間の焼成とするのが好まし

く、例えば1300℃で5時間以下が好ましい。

【0007】このようにして得られた中間焼成アルミナは、次いでフッ素換算でアルミナ100重量部当たり0.05～1.0重量部の割合のフッ素珪化剤の存在下で600～1500℃で再焼成し結晶成長させる。フッ素珪化剤としては、フッ化水素酸、フッ化アルミニウム、フッ化ナトリウム、氷晶石等のフッ素化合物が好適に使用される。なお、塩素ガス・塩化水素酸などの塩素系珪化剤も同等に適用可能であるが、固体添加による効果の持続性などに問題があり劣る。フッ素珪化剤の添加量は、焼成炉内でのフッ素化合物の分解・揮発などによる系外への飛散或いはアルミナ中のソーダ分との濃度等を勘案して、フッ素換算でアルミナ100重量部当たり0.05～1.0重量部、より好ましくは0.07～0.5重量部の割合で添加するのが好ましい。この場合、0.05重量部未満では添加効果が無いし、1.0重量部を越えて添加しても効果の向上は見られない。また、フッ化水素酸を気相状で使用する場合には、炉内での雰囲気濃度で制御することになるが、アルミナ粒子近傍でフッ化水素酸として0.5～10容量%程度になるようにするのが好ましく、焼成温度が高ければ低めの濃度に制御することができる。再焼成処理は、600～1500℃、より好ましくは1000～1400℃で20分～2時間加熱処理する。この場合、1500℃以上に加熱すると、結晶成長が著しくなって粒径制御が難しくなり、3 μm 以下の微粒で球状のアルミナを得るためには適当でなく、一方600℃以下では結晶化が進み難いので好ましくない。以上の各工程での焼成炉は、連続式・流動式・バッチ式或いはバーナー炉・電気炉等の何れの方式の加熱炉でもその加熱条件を充足出来るものであればよく、汎用的にはロータリーキルン、トンネルキルン、シャトルキルン等が適用される。また、再焼成後は、適宜の粉碎機で解砕されるが、前述の工程を経て得られたものは容易に解砕されるので、粉碎力の低い装置で常法によって処理すればよく1例えばボールミル等によって処理される。以上の工程によって、得られる焼成アルミナは、容易に短時間で解砕されて、微粒で粒度分布の狭い球状のアルミナ粒子である。

【0008】上記フッ素珪化剤濃度で処理する場合、焼成条件によって異なるが、汎用的条件で処理する時には、中間焼成アルミナ中のソーダ含有量が0.15重量%以下に制御すれば、容易に0.5～2.0 μm の球状アルミナを得ることが出来るし、ソーダ含有量が0.15～0.3重量%に制御する場合には1.5～2.5 μm の球状アルミナを、また0.3～0.5重量%に制御する場合には2.0～3.0 μm の球状アルミナをそれぞれ容易に得ることが出来る。従って、ソーダ含有量の高い水酸化アルミニウムを使用して2.0 μm 以下の球状アルミナを安定的に得る為には、中間焼成アルミナ中のソーダ含有量が0.2重量%以下に制御するのが適切

であり、そのため、第一の方法として、本発明は、中間焼成処理に当たり、中間焼成後のアルミナにおけるソーダ含有量を0.2重量%以下になるように、脱ソーダ化剤を添加して前述と同様に中間焼成を行い、再焼成処理を行う。脱ソーダ化剤は、シリカ源としてムライト・シャモット・アルミナシリケート・ケイ砂等のシリカ系物質の粒や成形ボールを使用する方法が簡便であり、例えば、アルミナに対して5~10重量%の割合でムライト粒が添加される。また、別法として熱分解段階で塩酸を0.5~2重量%の割合で含浸させてソーダを揮散し易くした後に同様に中間焼成前にムライト粒等を添加する方法も好適である。これによって、例えばムライト粒にソーダ分が移行して、アルミナ中の脱ソーダ処理を行うことが出来る。そして、中間焼成終了後又は再焼成後に篩分手段によって、ムライト粒は除去される。また、安定的に2.0 μ m以下の球状アルミナを得る第二の方法として、通常の間焼成処理後に温水洗浄によって脱ソーダ処理を行い、その後に乾燥段階を経て再焼成を行う方法を採用するものである。この場合、温水洗浄は、中間焼成アルミナを70~100℃の温水でリバルブ洗浄することによって行う。これらの方法によって、通常、0.1重量%以下のソーダ含有量とすることも可能で、再焼成時に微粒で球状のアルミナ生成を容易とする。

【0009】

【作用】本発明の方法によった場合、何故に解砕容易な焼成アルミナが得られるか、その理由は未だ十分に解明されていないが、つぎのように考えられる。即ち、緩慢な昇温速度で熱分解されたバイヤー法水酸化アルミニウムは、元の水酸化アルミニウムの形態を保ちながら大きなマイクロポアを持った中間アルミナ粒子となる。次いで、中間焼成によって α 化すると粗な構造のまゆ型鎖状の中間焼成アルミナの未結晶成長体が得られる。この未結晶成長体を鉱化剤の存在で再焼成すると、気相を介した物質移動によって一次粒子間の連結部分が切れ、独立性の高い比較的粒径の揃った球状アルミナ粒子の集合結晶成長体になるため、容易に解砕されるものになると推察される。また、その再焼成過程に於いてソーダ含有量の高い中間焼成アルミナを使用すると、それから揮散するソーダが鉱化剤からのフッ素イオンを捕捉して高温雰囲気中に滞留しフッ素イオンによるアルミナ結晶面に対する成長作用の違いを促進させアルミナの形状や粒径を変化させるが、本発明での量的関係の領域で処理すると結晶成長の方向性がなく均等に行われるので球状のアルミナ結晶が成長するものと推察される。尚、本発明法によれば、原料水酸化アルミニウムに含有されるソーダ分が中間の脱ソーダ過程及び再焼成過程において除去されるため、ソーダ含有量の少ない球状アルミナが得られる効果も併せて発現される。

【0010】

【実施例】以下に実施例・比較例により本発明をより具

体的に説明するが、これに限定されるものでない。また、以下の実施例・比較例においては、共通して下記の条件で処理及び測定を行った。即ち、焼成アルミナの α 化度は、X線回折法（理学電機製ガイガーフレックスRAD-111A CuK α 線）で(104)・(113)・(116)面の回折線から求めた。また、解砕は卓上型遊星ボールミル（フリッチ・ジャパン製P-7）を用い、

粉碎容器： 焼結アルミナ製で12ml

ボール： 径5mmのアルミナボール12g

試料： ピロリン酸ソーダ0.0005mol/l水溶液2.5gに試料2.5gを入れた

回転数： 容器470rpm、底板1900rpmの条件で40分間湿式解砕した。解砕後の粒度分布をセディグラフ法で測定し、その平均粒径を求め、その粒子形状は走査型電子顕微鏡で観察した。

【0011】実施例1

バイヤー法で得られたギブサイト型水酸化アルミニウム（日本軽金属製商品名BLU72・全ソーダ含有量0.13重量%で平均粒径 $Dp50100\mu$ m）をシリコニット型電気炉で毎分5℃の昇温速度で600℃まで昇温し、該温度で60分間保持加熱して熱分解した。引き続き1250℃まで昇温してその温度で1時間保持し中間焼成し、中間焼成アルミナ（ α 化度は100%）を得た。この中間焼成アルミナ100重量部に対してフッ化アルミニウムをフッ素換算で0.10重量部の割合で添加混合して、再度シリコニット型電気炉で1250℃で1時間再焼成した。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $Dp501.6\mu$ mの球状アルミナで、ソーダ含有量は0.03重量%であった。

実施例2

バイヤー法で得られたギブサイト型水酸化アルミニウム（日本軽金属製商品名BN52・全ソーダ含有量0.25重量%で平均粒径 $Dp5035\mu$ m）を用い、再焼成温度を1300℃とした以外は実施例1と同一の条件で処理した。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $Dp502.2\mu$ mの球状アルミナで、ソーダ含有量が0.08重量%であった。

【0012】実施例3

バイヤー法で得られたギブサイト型水酸化アルミニウム（日本軽金属製商品名B52・全ソーダ含有量0.35重量%で平均粒径 $Dp5040\mu$ m）を用い、再焼成温度を1300℃とした以外は実施例1と同一の条件で処理した。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $Dp502.6\mu$ mの球状アルミナで、ソーダ含有量が0.10重量%であった。

実施例4

バイヤー法で得られたギブサイト型水酸化アルミニウム（日本軽金属製商品名B52・全ソーダ含有量0.35重量%で平均粒径 $Dp5040\mu$ m）に塩酸をアルミ

ナ換算に対して1重量%添加した後、シリコニット型電気炉で毎分7℃の昇温速度で600℃まで昇温し、該温度で60分間保持加熱して熱分解した。そして、ムライト粒をアルミナに対して8重量%添加した後、シリコニット型電気炉で1250℃で1時間保持して中間焼成し、中間焼成アルミナ(α化度は100%)を得た。ムライト粒を篩分した後、中間焼成アルミナ100重量部に対してフッ化アルミニウムをフッ素換算で0.10重量部を添加混合して、再度シリコニット型電気炉で1300℃で45分間保持し再焼成した。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $Dp501.3\mu m$ の球状アルミナで、ソーダ含有量は0.07重量%であった。

【0013】実施例5

実施例3において得られた中間焼成アルミナ100重量部を90℃の温水300重量部でリバルブ洗浄した後、ろ過分離し更に200重量部の温水で置換洗浄し風乾した後、実施例3と同様な再焼成処理をした。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $Dp501.5\mu m$ の球状アルミナで、ソーダ含有量が0.08重量%であった。

【0014】比較例1

バイヤー法で得られたギブサイト型水酸化アルミニウム(日本軽金属製商品名BLU72・全ソーダ含有量0.13重量%で平均粒径 $Dp50100\mu m$)をシリコニット型電気炉で毎分5℃の昇温速度で600℃まで昇温し、該温度で60分間保持加熱して熱分解した。引き続いてα化度が30%になるように中間焼成し、中間焼成アルミナを得た。この中間焼成アルミナ100重量部に対してフッ化アルミニウムをフッ素換算で0.10重量部を添加混合して、再度シリコニット型電気炉で1250℃で1時間保持し再焼成した。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $Dp502.5\mu m$ のアル

ミナで、殆どが六角板状粒子で球状アルミナはきわめて少量であり、そのソーダ含有量は0.05重量%であった。

比較例2

バイヤー法で得られたギブサイト型水酸化アルミニウム(日本軽金属製商品名BN52・全ソーダ含有量0.25重量%で平均粒径 $Dp5035\mu m$)を用い、比較例1と同一条件で熱分解した。引き続いてα化度が30%になるように中間焼成し、中間焼成アルミナを得た後、比較例1と同一条件で再焼成した。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $3.2\mu m$ のアルミナで、殆どが六角板状粒子で球状アルミナはきわめて少量であり、そのソーダ含有量は0.08重量%であった。

比較例3

バイヤー法で得られたギブサイト型水酸化アルミニウム(日本軽金属製商品名B52・全ソーダ含有量0.35重量%で平均粒径 $Dp5040\mu m$)を用い、比較例1と同一条件で熱分解した。引き続いてα化度が30%になるように中間焼成し、中間焼成アルミナを得た後、比較例1と同一条件で再焼成した。得られた焼成アルミナの解砕後のものは平均粒径 $3.8\mu m$ のアルミナで、殆どが六角板状粒子で球状アルミナはきわめて少量であり、そのソーダ含有量は0.12重量%であった。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、焼成過程の改善という簡単な手段によって、容易に解砕して粒度分布が狭く、例えば平均粒径が $0.5\sim 3\mu m$ レベルでソーダ含有量の低い球状アルミナを得ることが出来るし、それは各種用途に汎用的に用いることが出来るので工業的に優れた経済的效果をもたらすことが出来る。また、例えば、それを使用して焼結体とするときには、焼結性に優れて高密度で均一なものを得ることが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 藤池 瑞芳

静岡県庵原郡蒲原町蒲原一丁目34番1号
株式会社日軽技研内